



Reactivities of Tungsten Complexes Having a W-Ge Multiple Bond or a W-Si Double Bond

著者	福田 哲也
号	60
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2842号
URL	http://hdl.handle.net/10097/57754

論文内容要旨

(NO. 1)

氏 名	福田 哲也	提出年	平成 25 年
学位論文の 題 目	Reactivities of Tungsten Complexes Having a W–Ge Multiple Bond or a W–Si Double Bond (W–Ge 多重結合または W–Si 二重結合を持つタングステン錯体の反応性)		

論文目次

- Chapter 1.** General Introduction
(第 1 章 序論)
- Chapter 2.** Reaction of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex with a Carboxylic Acid
(第 2 章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体とカルボン酸との反応)
- Chapter 3.** Reactions of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex with *N*-Heterocyclic Carbenes
(第 3 章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体と *N*-ヘテロサイクリックカルベンとの反応)
- Chapter 4.** Reactions of a Hydrido(hydrosilylene)tungsten Complex with *N*-Heterocyclic Carbenes: Formation of a Base-stabilized Tungsten(hydrosilylyne) Complex
(第 4 章 ヒドリド(ヒドロシリレン)タングステン錯体と *N*-ヘテロサイクリックカルベンとの反応: 塩基安定化タングステン(ヒドロシリリン)錯体の生成)
- Chapter 5.** Conversion of a Hydrido(hydrogermylene)tungsten Complex into a Gemylyne-Tungsten Complex
(第 5 章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体のゲルミリン-タングステン錯体への変換)
- Chapter 6.** Reactions of a Tungsten(Germylyne) Complex with Alcohols, Aldehydes, and α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds
(第 6 章 タングステン(ゲルミリン)錯体とアルコール, アルデヒドおよび α,β -不飽和カルボニル化合物との反応)
- Chapter 7.** Conclusion
(第 7 章 結語)

論文内容要旨

第 1 章 序論

遷移金属-炭素二重結合を持つカルベン錯体は、有機合成反応の試薬や触媒として極めて重要な役割を果たしている。その高周期類縁体であるシリレン錯体やゲルミレン錯体は、高周期元素の特性(軌道の広がりや電気陰性度など)に起因する特異な性質や反応性を示す可能性があり、近年、有機金属化学、錯体化学、理論化学などの分野で高い関心が持たれている。最近、当研究室では金属およびケイ素上に嵩の最も小さい水素をもつ錯体 **1** や **2** (Figure 1)の合成に成功し、これら錯体が、従来型のケイ素上に嵩高い置換基を 2 つ持つシリレン錯体には見られない高い反応性を不飽和有機基質に対して示すことを明らかにしている。この高い反応性は、**1** や **2** の分極した $M=Si$ 二重結合周りが比較的空いているために、基質が接近しやすくなっていることに起因する。さらに、最近、**1** のゲルマニウム類縁体 **3** の合成にも成功し、**3** がニトリルやケトンに対してゲルミレン錯体として初めて高い反応性を示すことを明らかに

した。

本研究ではゲルミレン錯体 **3** の更なる反応性の解明のため、2 電子供与体である *N*-ヘテロ環式カルベン、カルボン酸、イソシアナート等との反応を検討した。また、その過程で得られた $W \equiv Ge$ 三重結合を持つゲルミリン錯体 **10** の構造と反応性も調べた。

第 2 章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体とカルボン酸との反応

第 2 章では、錯体 **3** と安息香酸との反応を検討した。錯体 **3** と 1 当量の安息香酸との反応では、カルボン酸の O-H 結合が選択的に反応し、水素の放出を伴い、瞬時に $Ge-O-C-O$ からなる 4 員環を持つゲルミレン錯体 **4** が定量的に生成した(Scheme 1)。生成した錯体 **4** は室温で徐々に、5 員環キレート構造を有する錯体 **5** へと高収率で変換した。錯体 **3** と過剰量(10 当量)の安息香酸との反応では、加熱条件下で($\sim 80^\circ C$)、最終的に二当量の安息香酸を取り込み、2 つの五員環キレート骨格が縮環した構造を有するゲルミル錯体 **6** が高収率で得られた。X 線結晶構造解析から、この錯体 **6** は Cp^* 配位子が水素化され $H_2C_5Me_5$ 配位子となっていること、および、それが η^3 型で W 中心に配位していることが分かった。一方、錯体 **3** に過剰量の安息香酸を加え、光照射を行うと($\lambda > 300\text{ nm}$)、最終的に 3 分子の安息香酸が反応し、トリス(ベンゾイルオキシ)錯体 **7** がほぼ定量的に生成した(Scheme 2)。X 線結晶構造解析により、錯体 **7** には CO 配位子がなく、3 つのベンゾイルオキシ基($-OC(Ph)O$)はそれぞれ異なった結合様式をとっていることが明らかとなった。また、反応中間体として、2 つの安息香酸が反応したジヒドリド錯体 **8** も 1H NMR により観測した。

第 3 章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体と *N*-ヘテロサイクリックカルベンとの反応

第 3 章では、錯体 **3** の基本的な反応性解明のため、*N*-ヘテロ環式カルベンとの反応を行った。錯体 **3** に $MeIMe$ (1,3,4,5-テトラメチルイミダゾール-2-イリデン)を加えると、 $MeIMe$ はルイス塩基として働き、室温で瞬時にゲルミレン配位子に配位し、塩基配位錯体 **9** を高収率で与えた (Scheme 3)。錯体 **9** は室温では不安定であり、 $MeIMe$ の水素化物と思われる " H_2MeIMe " の放出を伴い、W-Ge 間に三重結合を有するゲルミリン錯体 **10** へと徐々に変換した。この反応中には、反応中間体としてアニオン性ゲルミレン錯体 $[Cp^*(CO)_2W=Ge(H)\{C(SiMe_3)_3\}][H^+MeIMe]$ (**11-Me**) が生成していることを 1H NMR により観測した。錯体 **11-Me** は不安定で、その単離には成功しなかったが、錯体 **3** と $MeIPr$ との反応で生成した **11-Me** の類縁錯体 $[Cp^*(CO)_2W=Ge(H)\{C(SiMe_3)_3\}][H^+MeIPr]$ (**11-Pr**) の単離に成功し、その X 線結晶構造を明らかにした。錯体 **9** に対してさらに 1 当量の $MeIMe$ を作用させた場合には、予想外にも、室温下で速やかに $HC(SiMe_3)_3$ の脱離が進行しタングステン二核錯体 $[Cp^*(CO)_2WGe(H)(MeIMe)]_2$ (**12**) が高収率で得られた。この反応では、反応終了後も加えた $MeIMe$ が高い割合(86%)で残っていることから、 $MeIMe$ は触媒として作用していることが分かる。錯体 **12** の結晶構造において、 $Ge \cdots Ge$ 間距離(2.735(2) Å)は既知の $Ge-Ge$ 単結合(2.41~2.71 Å)の長いものに近い値となっており、 $Ge \cdots Ge$ 間に弱い結合性の相互作用が存在することが示唆された。モデル錯体 $[Cp(CO)_2WGe(H)(IMe)]_2$ (**12'**)を用いた理論計算において、 $Ge-Ge$ 間の Wiberg 結合次数が 0.35 という比較的大きな値となったことも、2 つの Ge 間に結合性の相互作用が存在することを支持する。

第4章 ヒドリド(ヒドロシリレン)タングステン錯体と *N*-ヘテロサイクリックカルベンとの反応: 塩基安定化タングステン(ヒドロシリレン)錯体の生成

第4章では、ゲルミリン錯体 **10** のケイ素類縁体であるシリリン錯体 **13** の合成を試みた(Scheme 4)。錯体 **3** と MeIme との反応にならない、ピリジン配位シリレン錯体 **1·py** と 1 当量の MeIme とを反応させると、瞬時に配位塩基の交換が起こり錯体 **9** と類似の錯体 **14** が定量的に生成した。錯体 **14** を加熱することで、シリリン錯体 **13** へと誘導する事を試みたが、**14** は錯体 **9** とは対照的に熱的に安定で、70 °C で 1 週間加熱してもほとんど分解しなかった。また、錯体 **1·py** と 1 当量の MeIPr とを反応させることで得られたアニオン性シリレン錯体 $[\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{Si}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}][\text{HMeIPr}]$ (**15**) およびそのボラン付加体 $[\text{Cp}^*(\text{CO})\{\text{CO}\rightarrow\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\}\text{W}=\text{Si}(\text{H})\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}][\text{HMeIPr}]$ (**16**) については、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ および $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ によるヒドリド引き抜き反応を試みた(Scheme 5)。どちらの場合にも低収率(10% NMR 程度)ではあるが、目的とするシリリン錯体 **13** のものと思われるシグナルを ^1H NMR により観測した。シリリン錯体 **13** の単離には至っておらず、収率の向上が課題として残る。重要なことに、錯体 **14** に 1 当量の MeIme を加えて 70 °C に加熱すると、 $\text{HC}(\text{SiMe}_3)_3$ の脱離を伴って塩基安定化ヒドロシリレン錯体 **17** が生成するという興味深い反応が進行することが明らかとなった(Scheme 6)。錯体 **17** は塩基が配位したタイプではあるが、Si 上に H を持つシリリン錯体として初めての合成例であり、その X 線結晶構造解析にも成功した。

第5章 ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体のゲルミリン-タングステン錯体への変換

第5章では、ヒドリド(ヒドロゲルミレン)タングステン錯体のゲルミリン-タングステン錯体への変換反応を行った。錯体 **3** とアリールイソシアナートとの反応では、室温で $\text{C}=\text{O}$ 結合のヒドロゲルミル化が起こり、5 員環骨格を持つ錯体 **18** が高収率で生成した (Scheme 7)。興味深いことに、**3** と MesNCO との反応生成物である **18b** は、60 °C に加熱すると、MesNHCHO の脱離を伴いゲルミリン錯体 **10** に定量的に変換された。このことから、ゲルミレン錯体 **3** は MesNCO によって脱水素化され、**18b** はその反応中間体として単離できることが分かった。PhNCO との反応生成物 **18a** も加熱により錯体 **10** へほぼ定量的に変換されたが、**18b** の場合よりも高温の 140 °C まで上げる必要があった。X 線結晶構造解析から錯体 **18b** の Mes 基は **18a** の Ph 基よりも分子内の他の部位との立体反発が大きいことが明らかになっており、恐らくこの立体反発のために ArNHCHO の脱離が **18b** では **18a** よりも加速されていると考えられる。このような、脱水素化反応によりゲルミレン錯体からゲルミリン錯体を合成する方法はこれまでに報告例がなく、金属-14 族元素間に三重結合を持つ錯体の新しいタイプの合成法として注目される。

第6章 タングステン(ゲルミリン)錯体とアルコール、アルデヒドおよび α,β -不飽和カルボニル化合物との反応

第6章ではゲルミリン錯体 **10** と幾つかの有機基質との反応を検討した。ゲルミリン錯体 **10** の C_6D_6 溶液に 2 当量のアルコールを加えると、1 分子のみのアルコールと素早く反応し、 $\text{W}\equiv\text{Ge}$ 三重結合への $\text{O}-\text{H}$ 結合付加生成物 **19** を与えた (Scheme 8)。この結果は、**10** の $\text{W}\equiv\text{Ge}$ 三重結合が $\text{W}(\delta^-)-\text{Ge}(\delta^+)$ 型に分極していることを示している。また、アリールアルデヒドとの反応では、1 つのアルデヒドの $\text{C}-\text{H}$ 結合の切断およびもう 1 つのアルデヒドの $\text{C}=\text{O}$ 結合のヒドロゲルミル化が起こり、4 員環骨格を有する分子内塩基配位ゲルミレン錯体 **20** が生成した。 α,β -不飽和ケトンであるメチルビニルケトンお

よびエチルビニルケトンとの反応では、2 分子の基質が速やかに取り込まれ、ゲルマサイクルが連結した η^3 -アリル錯体 **21** が高収率で得られた。 α 位に Me 基を持つ基質の場合には、1 分子のみが取り込まれ、ゲルマサイクルが直接 W に η^3 型で配位した錯体 **22** が生成した。この反応は可逆であり、単離した錯体 **22** を溶媒に溶かすと逆反応が進行し、ゲルミリン錯体 **10** と反応基質が再生した。これら反応は、ゲルミリン錯体の三重結合部分が有機基質と反応した初めての例として興味深い。錯体 **10** はこれら以外の様々な有機基質に対しても高い反応性を示すと期待される。

第 7 章 結語

本博士論文の内容をまとめた。

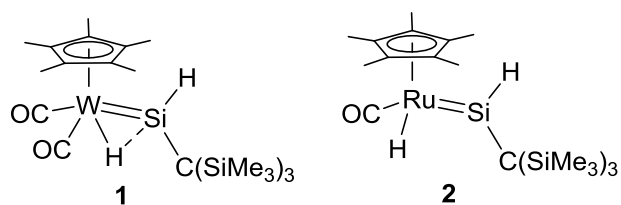
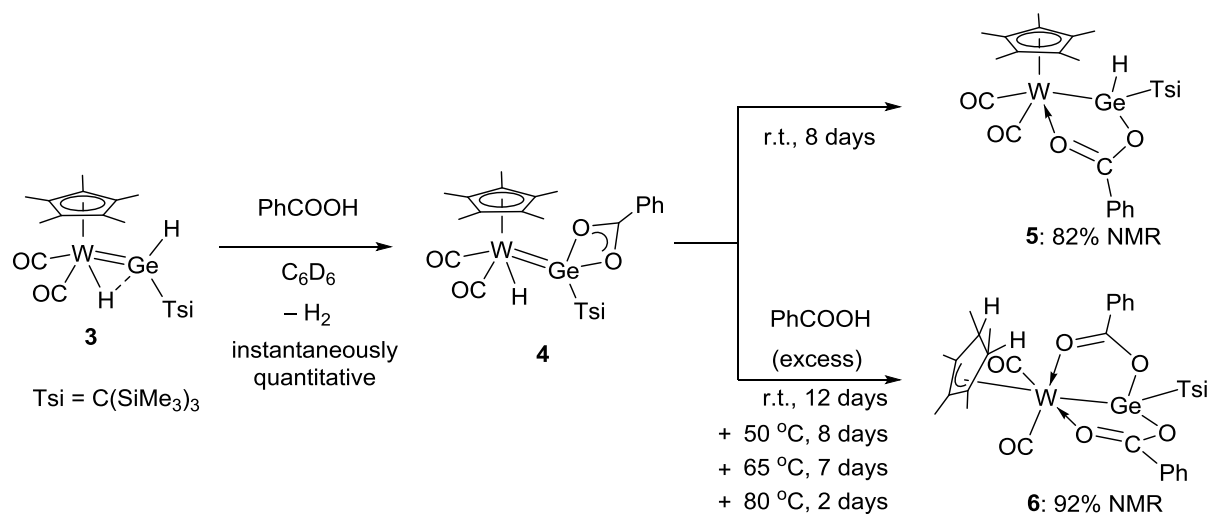
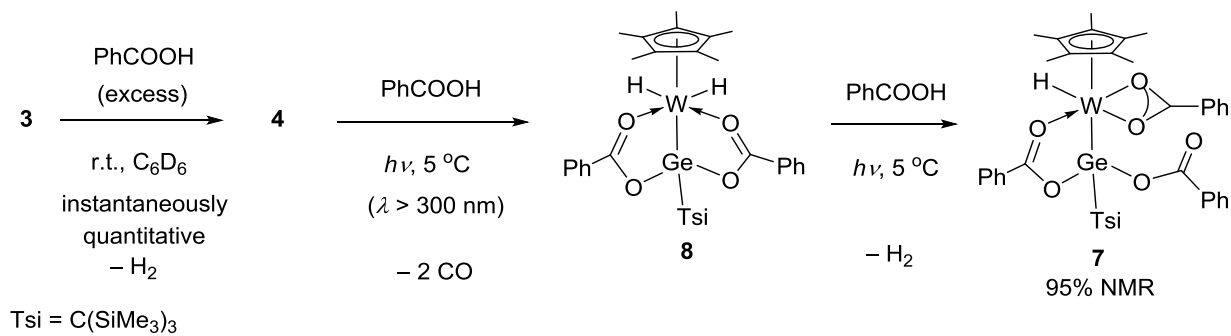
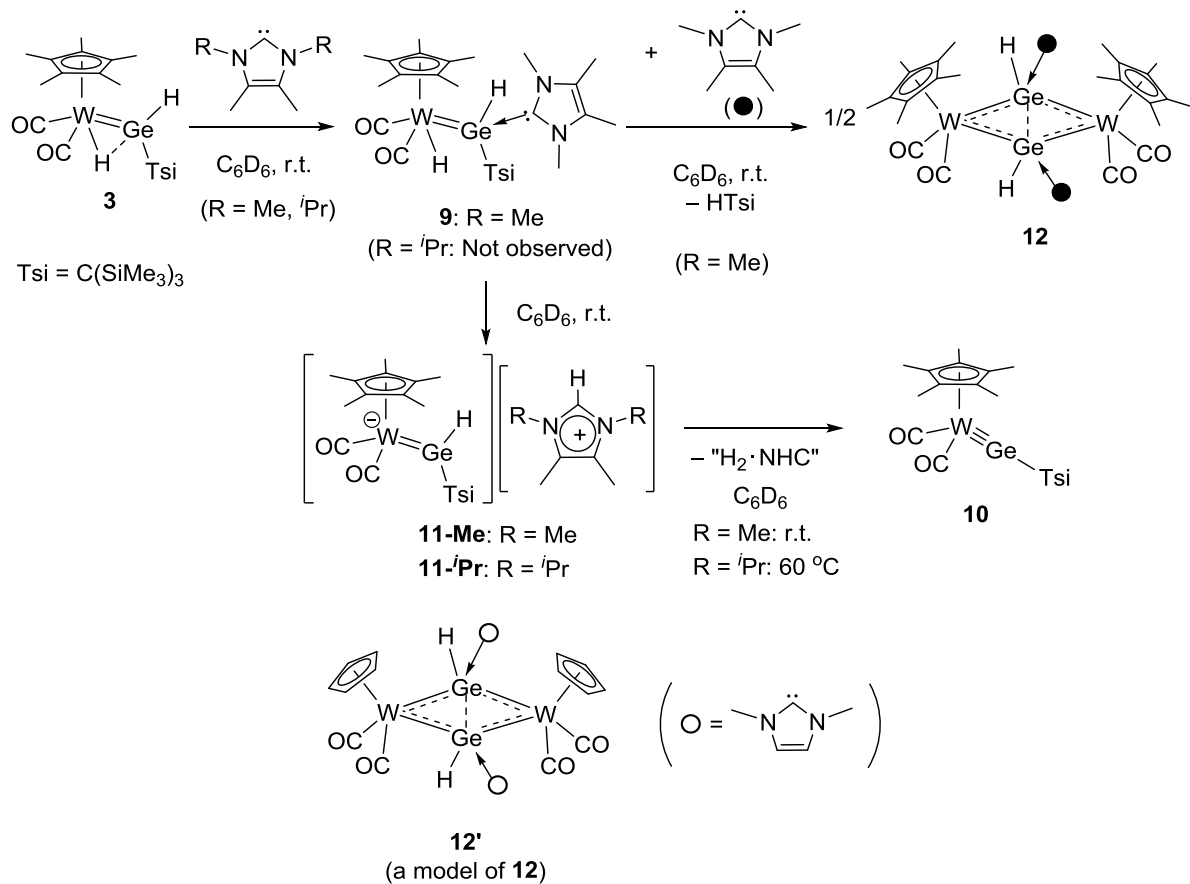


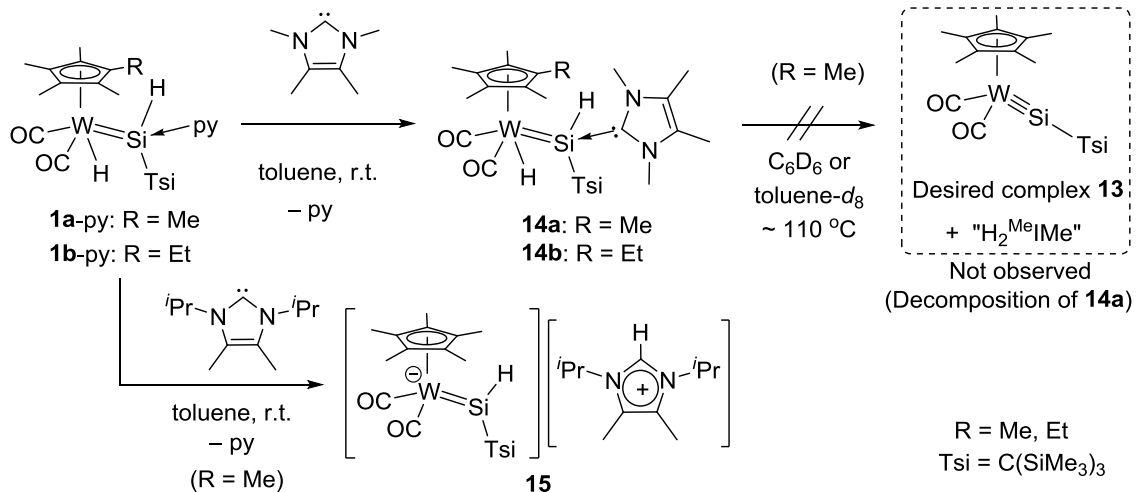
Figure 1.

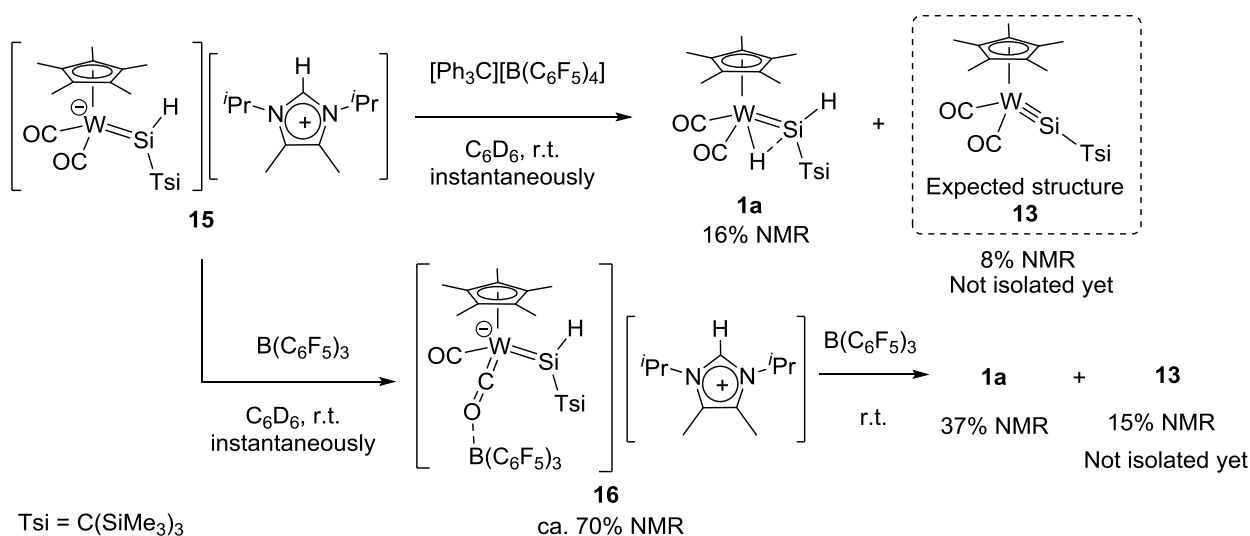
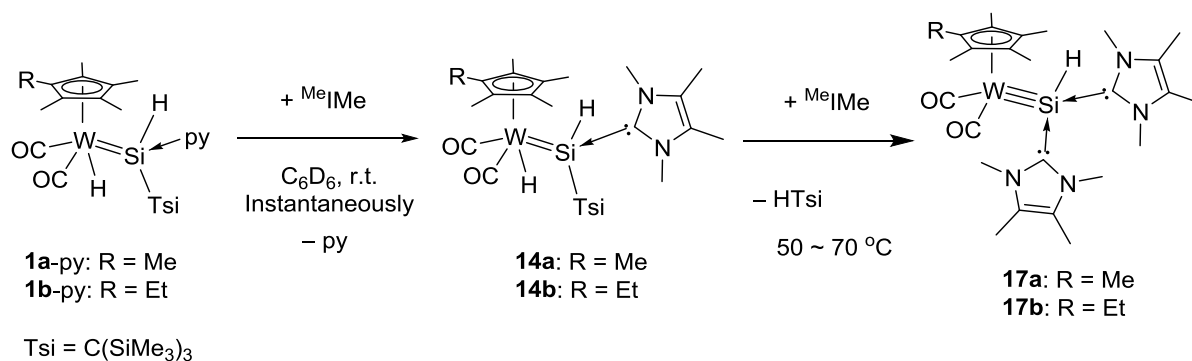
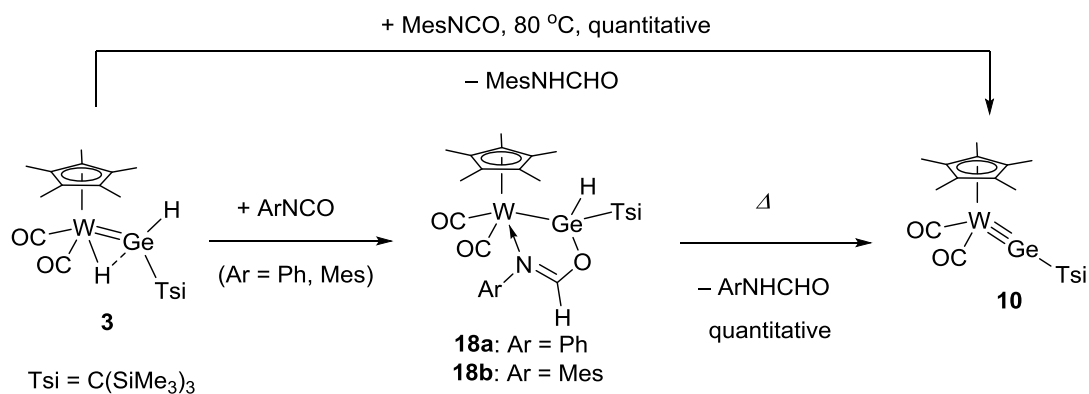
Scheme 1. ゲルミレン錯体 **3** と安息香酸との反応Scheme 2. ゲルミレン錯体 **3** と安息香酸との反応(光照射条件下)

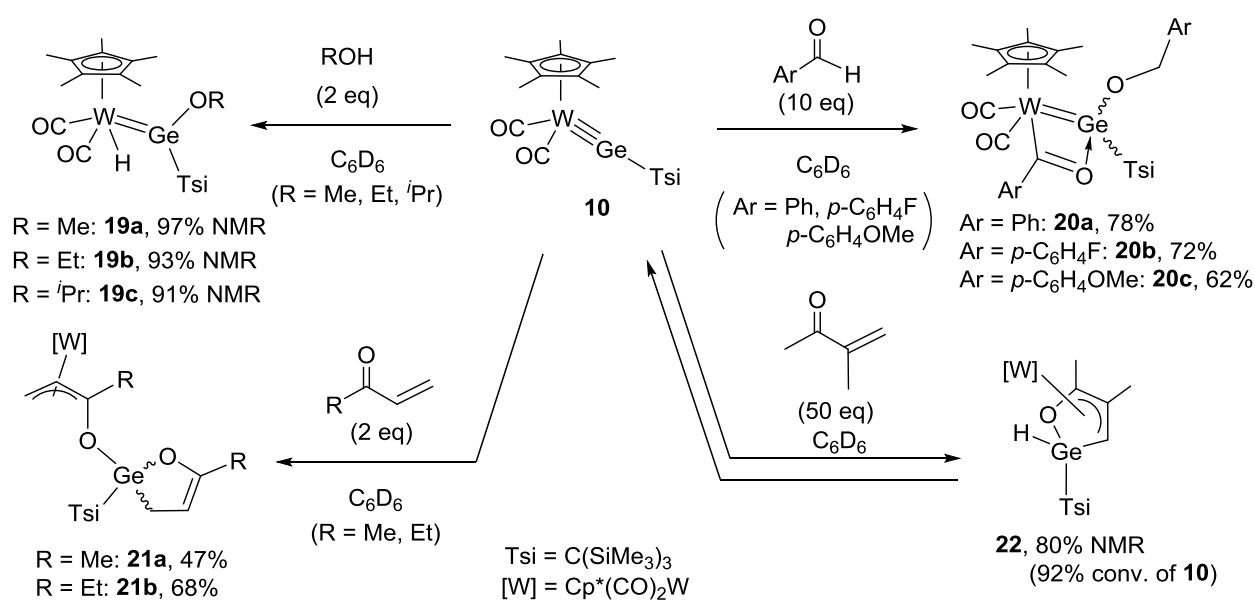
Scheme 3. ゲルミレン錯体 **3** と *N*-ヘテロ環式カルベンとの反応



Scheme 4. シリリン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}=\text{Si}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ (**13**) 合成の試み



Scheme 5. ヒドリド引き抜きによるシリリン錯体 $\text{Cp}^*(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Si}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}$ (**13**) 合成の試み**Scheme 6.** 塩基安定化ヒドロシリリン錯体 $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{R})(\text{CO})_2\text{W}\equiv\text{Si}(\text{H})(^{\text{Me}}\text{IME})_2$ (**17**) の合成**Scheme 7.** ゲルミレン錯体 **3** とアリールイソシアナートとの反応: ゲルミリン錯体 **10** の合成

Scheme 8. ゲルミリン錯体 **10** とアルコール、アルデヒドおよび α,β -不飽和カルボニル化合物との反応

遷移金属—14 族高周期元素間に二重結合を持つ錯体は、有用な有機合成試薬であるカルベン錯体の高周期類縁体であり、その性質の解明は新しい基質変換反応の開発に繋がる重要な研究課題である。最近、ケイ素および金属上に水素を持つ反応活性なケイ素類縁体であるシリレン錯体が開発されたが、本論文は、そのゲルマニウム類縁体の反応、およびその研究の途上で見出した金属—ゲルマニウム三重結合を持つゲルミリン錯体の単離、構造、反応性、並びにそのケイ素類縁体であるシリリン錯体の合成について著者が行なった研究を述べたものである。本研究の成果を以下に要約する。

(1) ヒドリド（ヒドロゲルミレン）タングステン錯体はカルボン酸と容易に反応し、脱水素を伴い、カルボン酸を最大 3 分子まで取り込んだ多様な単核錯体を与えた。*N*-ヘテロ環式カルベン (NHC) との反応では、反応条件により新規な W_2Ge_2 四員環骨格を持つ二核錯体を、あるいはアニオン性ゲルミレン錯体の生成を経由し、脱水素を伴ってゲルミリン錯体を与えた。後者の反応は、金属—ゲルマニウム二重結合から三重結合が形成される新しい変換反応である。同様の脱水素を伴うゲルミリン錯体の生成は、イソシアナートとの反応でも定量的に進行した。この際、イソシアナートの水素化体も定量的に得られており、新しい不飽和化合物の水素化反応として注目される。

(2) 上記の NHC との反応を応用して、金属—ケイ素三重結合を持つシリリン錯体の合成を検討した。アニオン性のヒドロシリレン錯体を単離することに成功し、この錯体からのヒドリド引き抜きにより目的の錯体と推定される化合物を 1H NMR により観測した。

(3) ゲルミリン錯体も反応活性であり、アルコールとの反応では、1 分子のアルコールが 1, 2-付加した生成物を、またアリールアルデヒドとの反応では、2 分子の基質を取り込んだ生成物を定量的に与えた。 α, β -不飽和ケトンとの反応でも 2 分子または 1 分子の基質が取り込まれ、五員環ゲルマサイクルを配位子に含む二種類の η^3 -アリル錯体が高収率で得られた。

本論文は、有機金属化学並びに高周期元素化学の分野に重要な貢献をするものであり、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有していることを示している。したがって、福田哲也提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。